

PHOTOLYSE DE CETONES CONJUGUEES HETEROSUBSTITUEES LINEAIRES

J. C. ARNOULD, A. ENGER, A. FEIGENBAUM et J. P. PETE*

Laboratoire de Photochimie*, UER Sciences, 51062 Reims, France

(Received in France 15 November 1978)

Résumé—La photoénolisation des dérivés de l'oxyde de mésityle substitués en α par un groupe alcoxy ou par un groupe dialkylamino est préférée aux réactions d'arrachement d'hydrogène en α de l'hétéroatome, qui sont rencontrées habituellement au cours de la photolyse des énonés cycliques. Un alkylideneoxetanol est le produit majoritaire de l'irradiation de l' α -méthoxychalcone alors que des composés à squelette isoquinoléiniques sont formés par photolyse des α -dialkylaminochalcones. Les différents facteurs permettant d'expliquer les différences de photoréactivité de ces molécules sont discutés. En particulier, l'importance d'un contrôle conformationnel de la réaction d'arrachement d'H γ par le carbonyle excité est analysée.

Abstract—Photoenolization of α -alkoxy or α -dialkylamino mesityl oxides is preferred to hydrogen abstraction next of heteroatom. Alkylideneoxetanol derivatives are the products of the photolysis of α -methoxy and α -dialkylaminochalcone, respectively. The differences in the photoreactivity of these molecules are discussed and the conformational control on the H γ abstraction process by the excited carbonyl function in these conjugated enones is analyzed.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons constaté que la réactivité photochimique d'alcoycyclohexénonés était influencée par leur mobilité conformationnelle.¹ Alors que des produits de cyclisation sont obtenus avec de bons rendements chimiques dans les séries stéroïdique et bicyclique, la méthoxy-2 cyclohexène-2 one présente une grande inertie vis à vis de la lumière. Par ailleurs, les alkyl-3 buténonés donnent lieu à des réactions de cyclisation, en dépit de leur plus grande mobilité conformationnelle.²

D'autre part, lorsque plusieurs conformères d'une même molécule sont présents dans l'état fondamental et que l'équilibre conformationnel dans l'état excité est lent par rapport aux autres voies de désactivation, il est possible d'observer une réactivité photochimique différente pour chacun des conformères. Un tel effet a été démontré ces dernières années au cours de la photolyse de composés cyclohexadiéniques³ et de certains dérivés de phényl-cétones.⁴

Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la réactivité photochimique d'énonés conjugués hétérosubstitués en α , doués d'une grande mobilité conformationnelle.

Les réactions de photocyclisation des énonés substitués en α par une chaîne alkyle impliquent l'arrachement d'un hydrogène en position γ par le carbonyle excité, et le voisinage d'atomes d'oxygène⁵ ou d'azote⁶ semble favoriser cette voie de désactivation. La présence de processus compétitifs tels qu'arrachement d'H α , isomérisation géométrique, déconjugaison dans des énonés linéaires⁷ conformationnellement mobiles est susceptible de nous fournir des renseignements sur les conformères excités et leur réactivité. Pour ces raisons, nous avons choisi de préparer, puis d'irradier les énonés linéaires 1-4, qui présentent diverses possibilités de transformation photochimique susceptibles d'entrer en compétition.

Préparation et structure des produits

Les énonés 1 à 4 ont été préparées selon des méthodes déjà décrites;^{8,12,13,20} nous avons confirmé la stéréochimie au niveau de la double liaison des amino chalcones 4bZ et 4bE, où l'attribution initialement proposée^{20a} pouvait paraître ambiguë, en utilisant l'effet Overhauser nucléaire.

Selon Salem, Dauben et Turro l'arrachement d'un hydrogène par un carbonyle excité est d'autant plus efficace que la liaison C-H coupée est plus proche du plan du carbonyle.⁹ Dans des énonés linéaires telles que 1-4, une infinité de conformations est *a priori* possible, mais toutes ne sont pas également favorables. Comme, de plus, des travaux récents ont montré que l'arrachement d'un H γ peut être plus rapide que les mouvements conformationnels dans l'état excité,⁴ nous nous sommes d'abord attachés à préciser la (ou les) conformation(s) privilégiée(s) des énonés 1-4 dans l'état fondamental.

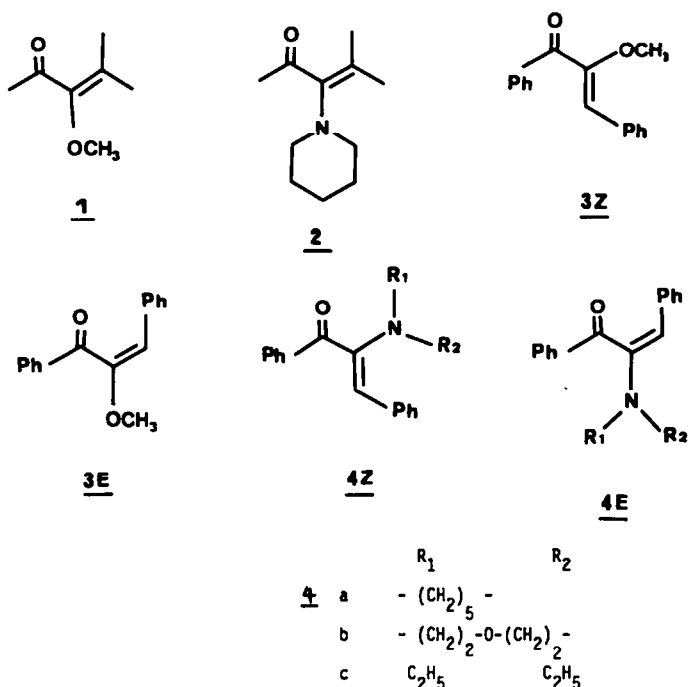
Analyse conformationnelle

Parmi les diverses techniques spectroscopiques employées, l'analyse IR est particulièrement utile pour étudier l'équilibre conformationnel *S-cis* $\rightleftharpoons$ *S-trans* d'énonés conjugués linéaires. Dans des séries homogènes, il a pu être montré que l'écart $\Delta\nu = \nu_{C=O} - \nu_{C=C}$ et l'intensité relative $R = I_{C=O}/I_{C=C}$ pouvaient varier de manière caractéristique lorsqu'on passe d'un conformère *S-trans* à un conformère *S-cis*.⁹

La position de cet équilibre est très sensible à l'encombrement et la substitution en α par un groupe alkyle favorise le conformère *S-cis*;¹⁰ de plus, pour que les deux conformères soient observables simultanément, aucun substituant ne doit se trouver en α du C=O.^{10b}

L'introduction en cette position d'un substituant alcoxy ou dialkylamino peut avoir une influence sur $\Delta\nu$ et sur R , et nous avons cherché, en comparant des molécules conformationnellement homogènes *S-trans* à des molécules linéaires de même squelette, si l'écart $\Delta\nu$ ou le rapport R pouvaient demeurer de quelque utilité dans la détermination du conformère privilégié. Les Tableaux 1

*Equipe de Recherche Associée au CNRS, No. 688.



et 2 qui rassemblent ces résultats montrent que l'écart $\Delta\nu$ varie de manière irrégulière et ne peut être utilisé comme critère conformationnel. R, bien que sensible à la présence d'un hétéroatome, possède des valeurs suffisamment caractéristiques pour les conformations *S-cis* et *S-trans* pour permettre l'attribution de la conformation préférentielle *S-cis* à 1 et *S-trans* à 2. Ces attributions ne sont pas surprenantes dans la mesure où les conformations préférées sont celles qui minimisent le mieux les interactions stériques dans ces énonés. Néanmoins, la présence de plusieurs pics entre 1600 et 1650 cm⁻¹ pour 2 indique dans ce cas la présence simultanée de plusieurs conformères.

Les dérivés de chalcone 3 et 4 sont des molécules très encombrées qui ne peuvent exister que dans des conformations sensiblement déformées.¹¹ L'examen des valeurs $0.98 < R < 1.95$ ne peut plus être d'aucun secours pour déterminer le conformère privilégié d'autant plus que

l'on n'observe pas pour 3 et 4 plusieurs vibrations ν_{C-C} comme pour la chalcone.³²

Cependant la différence de contraintes stériques semble si importante dans les diverses conformations, d'après l'examen des modèles moléculaires que les conformères 3 et 1 *E S-cis* et *Z S-trans* prédomineront vraisemblablement dans l'état fondamental.

RÉSULTATS DES PHOTOLYSES

Dérivés de l'oxyde de mésityle

La méthoxy-3 méthyl-4 pentène-3 one-2 1,¹² irradiée dans l'éther ou le méthanol au moyen d'une lampe HPW 125 Philips ($\lambda = 365$ nm), est récupérée inchangée après 20 h d'irradiation. Pour des durées d'irradiation plus importantes, 1 ne conduit qu'à des polymères. Cette inertie apparente n'est pas surprenante si l'on se réfère aux résultats décrits pour d'autres énonés portant en β du carbonyl un ou plusieurs groupes alkyles¹³ et nous

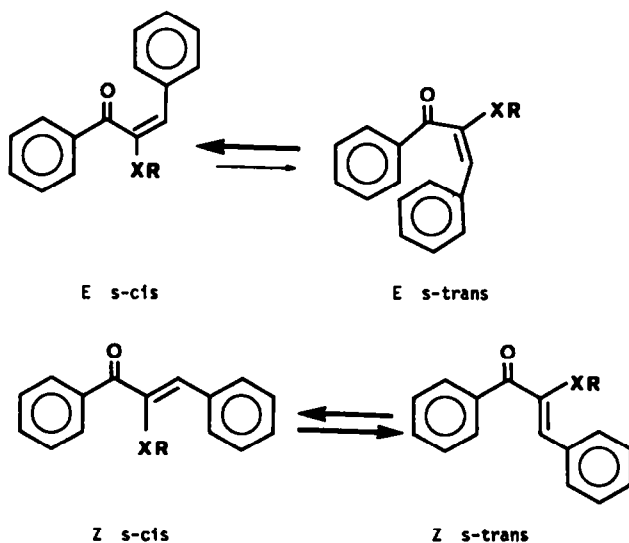
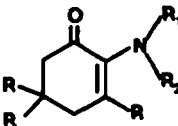
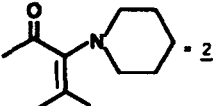
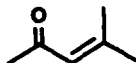
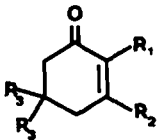
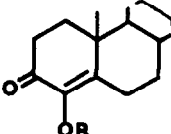
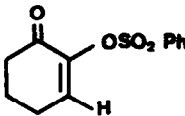
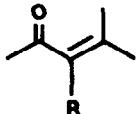


Tableau 1.

Enone	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	$R = \frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=C}}$															
 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th>R</th> <th>R₁</th> <th>R₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H</td> <td>(CH₂)₄</td> <td></td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>(CH₂)₅</td> <td></td> </tr> <tr> <td>CH₃</td> <td>(CH₂)₂</td> <td>O(CH₂)₂</td> </tr> <tr> <td>CH₃</td> <td>(CH₂)₅</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	R	R ₁	R ₂	H	(CH ₂) ₄		H	(CH ₂) ₅		CH ₃	(CH ₂) ₂	O(CH ₂) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₅		1685 1682 1670 1672	1595 1632 1825 1625	90 60 45 47	1,95 2,5 3,2 3,2
R	R ₁	R ₂																	
H	(CH ₂) ₄																		
H	(CH ₂) ₅																		
CH ₃	(CH ₂) ₂	O(CH ₂) ₂																	
CH ₃	(CH ₂) ₅																		
	1682	1620 1640*	62 42	3,7															
	1693	1622	71	1,25															

* Cette vibration disparaît en présence de MeOH et réapparaît partiellement par addition d'un équivalent de TMEDA ou de diglyme.

Tableau 2.

Enone	$\nu_{C=O}$ cm-1	$\nu_{C=C}$ cm-1	$\Delta\nu$ cm-1	$R = \frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=C}}$
	R_1 CH ₃ O CH ₃ O H CH ₃	R_2 H CH ₃ CH ₃ CH ₃	R_3 H CH ₃ CH ₃ H	1685 1670 1680 1673
				1625 1627 1635 1635
				60 43 45 38
				5,75 4,0 8,2 4,5
	$R =$ CH ₃ CH (CH ₃) ₂			1892 1690
				1815 1613
				77 77
				3,9 8,5
				1701
				1640
				61
				7,2
	$R =$ H OCH ₃			1683 1684
				1622 1615
				71 88
				1,25 1,20

avons voulu vérifier si elle provenait, au moins en partie, de la formation d'un diénoïl intermédiaire qui redonnerait préférentiellement la cétone conjuguée dans l'état fondamental¹⁴. Pour cela, nous avons irradié 1 dans de l'éther saturé d'eau lourde et nous avons effectivement détecté par RMN une incorporation importante de deutérium dans le groupe isopropylidène de l'énone récupérée; aucun produit cyclisé (cétioxétanne ou alkylidèneoxétanol) ni aucune incorporation substantielle de deutérium dans le groupe méthoxy n'ont pu être mis en évidence lors des irradiations en présence de D₂O. Les méthyles partiellement deutériés présentent des signaux RMN de même intensité, indiquant que l'isomé-

sation $Z \rightleftharpoons E$ est rapide devant le processus de photo-énolisation suivi de recétonisation.

L'irradiation de la pipéridino-3 méthyl-4 pentène-3-one-2 2¹⁵ dans l'éther ou le pentane fournit le composé 5 comme seul produit volatil que l'on peut isoler avec un rendement supérieur à 50%. Lorsque 2 est photolysé en présence de méthanol deutérié (0,6 M dans l'éther) 2 et 5 incorporent du deutérium sur le groupe isopropylidène et en α du carbonyle respectivement (Schéma 1).

Lors de ces photolyses, nous avons remarqué que l'addition de méthanol ralentissait la conversion de 2 en 5, et nous avons étudié l'influence de ce solvant: si on irradie 2 en solution dans le méthanol, on observe une modification importante de la réactivité, puisque sa vitesse de disparition est environ 15 fois plus faible que dans l'éther ou le pentane; de plus, pour une durée

¹⁴ L'énone déconjuguée ne se forme pas: bien qu'elle soit stable dans ces conditions, elle n'est pas détectée.

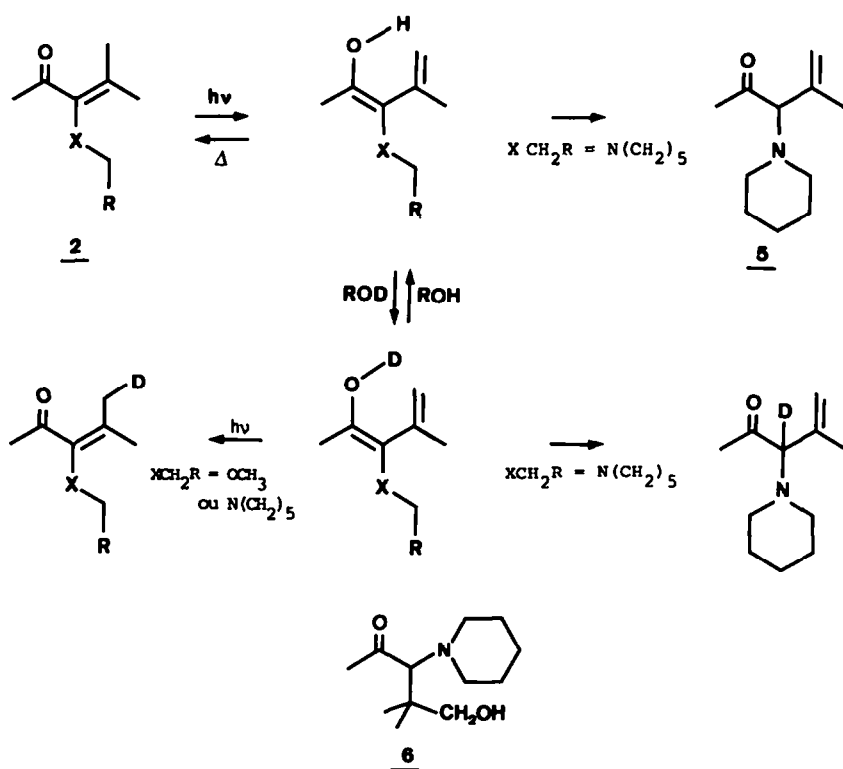


Schéma 1.

d'irradiation de 100 h, la cétone déconjuguée 5 et le produit 6 d'addition du méthanol sur 2²⁵ sont isolés avec un rendement de 10% seulement. Pour de faibles concentrations en méthanol, on observe également un ralentissement de la photolyse de 2 lorsqu'elle est conduite dans l'éther ou l'heptane. C'est ainsi que le rendement quantique d'apparition de 5 est 1.7 fois plus faible dans l'heptane saturé de méthanol ($c = 0.5$ M) que dans l'heptane pur.^c

Pour ces énones, l'arrachement d'hydrogènes allyliques est plus efficace que l'arrachement d'hydrogènes γ au voisinage d'un hétéroatome O ou N; nous avons voulu déterminer si dans les dérivés de chalcones, ne possédant pas de groupes alkyles en β du carbonyle sur la liaison éthylénique, l'arrachement d'H, activé par un hétéroatome était réalisable et possédait un intérêt synthétique.

Dérivés des chalcones

(a) *α -Méthoxychalcone 3.*¹⁷ Lorsque la méthoxy chalcone 3 est irradiée en solution dans le dioxanne^d au moyen d'une lampe HPW 125, l'isomérisation géométrique rapide de la double liaison conduit à un mélange photostationnaire où l'isomère 3E prédomine. Cependant, si l'on poursuit l'irradiation durant quelques

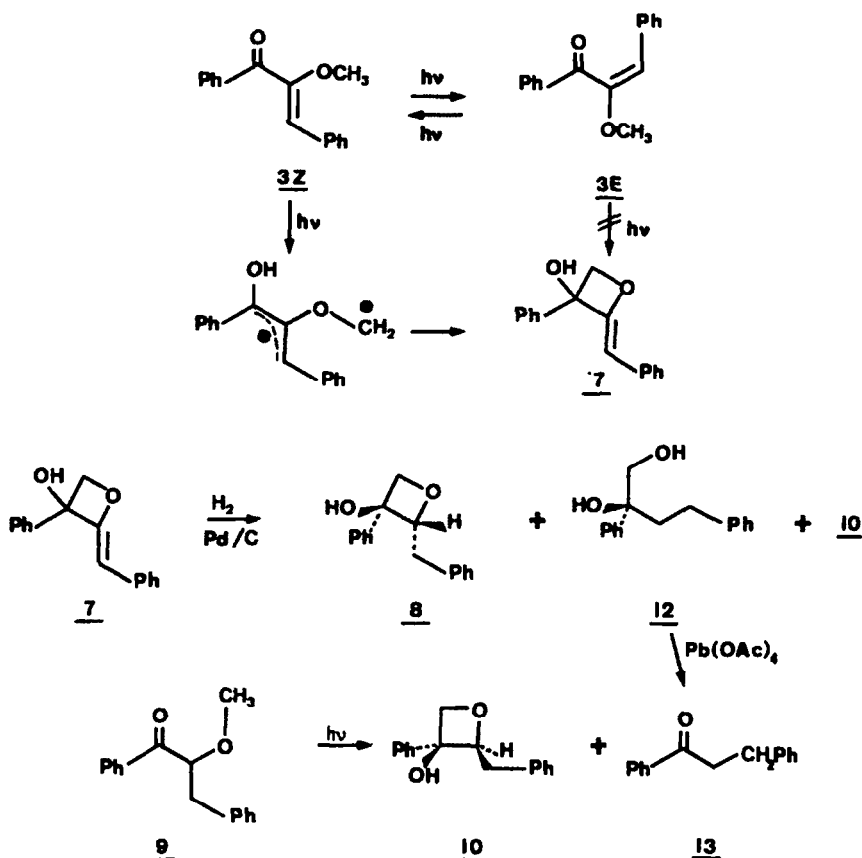
heures, un nouveau produit se forme en quantités importantes (Rendement maximum = 55% pour un taux de conversion de 90%); à ce nouveau produit nous attribuons la structure 7 sur la base de données spectroscopiques et d'une corrélation chimique décrite dans le Schéma 2.

Le spectre IR révèle l'absence de carbonyle et la présence d'une fonction alcool (ν_{OH} 3580 cm^{-1}) alors que le spectre UV (λ_{max}^{EtOH} 265 nm $\epsilon_{max} = 26100$) est compatible avec un enchaînement styrenique. La présence en RMN d'un signal singulet dû à un hydrogène vinylique (5.32 ppm, s, 1H) et d'un spectre AB caractérise l'enchaînement alkyldène oxétanne. Bien que la stéréochimie de la double liaison C=C ne soit pas établie avec certitude, la configuration Z est la plus probable en raison des contraintes prohibitives, qui existeraient au niveau de l'état de transition conduisant à l'isomère E. Il a en effet été montré dans des analogues, que la sélectivité de la cyclisation du biradical dépend considérablement des contraintes stériques présentes au niveau des divers états de transition possibles.^{2a} De plus, la configuration de la double liaison dans 7 est celle de l'isomère 3Z seul réactif dans cette réaction de cyclisation (vide infra).

Dans le but de confirmer la structure proposée, nous avons hydrogéné 7 en présence de palladium sur charbon. Trois produits 8 (55%), 10 (15%) et 12 (19%) sont isolés. Les composés 8 et 10 possèdent des structures d'oxétannols; 10 a été obtenu indépendamment par photolyse de la diphenyl-1,3 méthoxy-2 propanone-1 9. Les stéréochimies proposées pour 8 et 10 tiennent compte des exigences stériques de ces deux réactions: l'hydrogénation de 7 conduit préférentiellement au produit 8 le plus encombré (approche de l'hydrogène par la face la plus dégagée,

^c 6 n'est pas détecté dans ces conditions. En présence de faibles quantités de méthanol, on n'observe pas de modification du spectre UV de 2, alors que son spectre IR est considérablement affecté dans la région 1600-1700 cm^{-1} . Le maximum à 1640 cm^{-1} disparaît tandis que la bande carbonyle s'élargit.

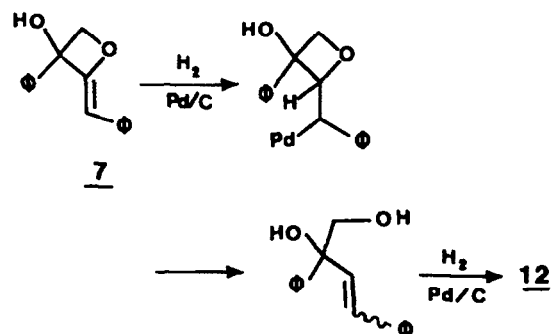
^d Autres conditions d'irradiation: Lorsque éther, MeCN, CH₃OH, BuOH, éther-pyridine (9:1) sont utilisés comme solvants l'alkyldène oxétanol est isolé avec des rendements de 15%, 15%, 30%, 0% et 45% respectivement. Dans le benzène, il y a essentiellement formation de polymères.



Schema 2.

c'est-à-dire du côté de l'hydroxyle), alors que la photolyse de 9 donne l'oxétanol 10 le moins encombré [cyclisation du biradical donnant le dérivé le moins encombré,¹⁸ celui où les groupes les plus volumineux phényle et benzyle occupent la configuration relative trans].

Parmi les produits d'hydrogénation de 7, 12 est un diol 1,2 que l'oxydation par le tétracétate de plomb transforme en diphenyl-1,3-propanone-1 13 identique à un échantillon authentique. L'obtention de 12 semble nécessiter la formation d'une liaison carbone-palladium intermédiaire¹⁹ qui pourrait réaliser l'ouverture de l'oxétanne dans une réaction d'élimination intramoléculaire. Le produit isolé serait obtenu après saturation de la liaison éthylénique ainsi formée.



On pourrait se demander si l'arrachement d'un hydrogène sur le groupe méthoxy est réalisé à partir

d'une seule ou au contraire à partir des deux méthoxy chalcones 3Z et 3E dont on obtient rapidement l'équilibre photostationnaire ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.42$, $\Phi_{E \rightarrow Z} = 0.13$). Pour le voir, nous avons analysé le mélange réactionnel pour différentes quantités de lumière absorbées, et les résultats correspondants rassemblés dans les Tableaux 3 et 4 montrent que l'alkylidène oxétanol se forme essentiellement sinon totalement à partir de l'isomère Z ($\Phi_Z = 0.002$; $\Phi_R < 10^{-3}$).

Tableau 3.

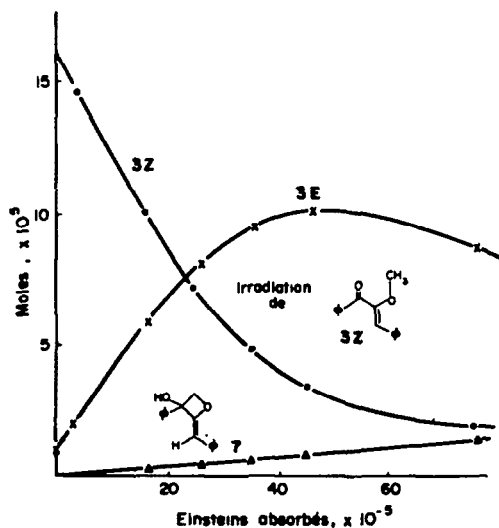
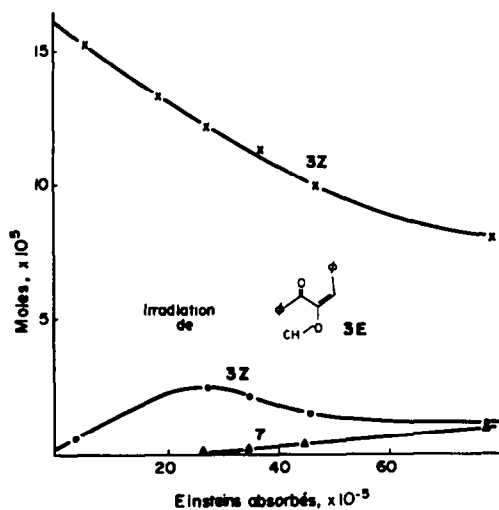
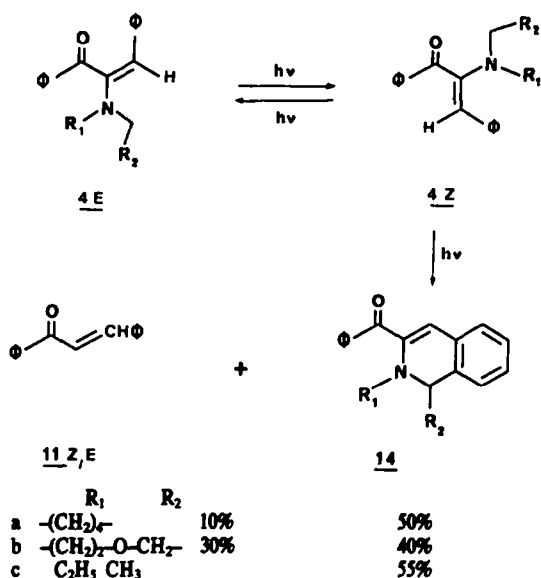


Tableau 4.



(b) *Dialkylaminochalcones-4*. Dans le cadre de l'étude de la réactivité d'énones linéaires ne possédant pas d'H, allylique, nous avons également irradié les dialkylaminochalcones 4^{20} dans l'éther ou le pentane au moyen d'une lampe HOQ Philips munie d'un filtre en pyrex. Dans chaque cas on note une isomérisation rapide de la double liaison, puis, si l'on prolonge l'irradiation durant quelques heures, on obtient un mélange de photoproduits présenté dans le Schéma 3.

A côté des polymères formés dans le milieu, trois produits primaires nouveaux sont isolés du mélange réactionnel: le mélange des chalcones 11 Z et E* dont une étude cinétique montre qu'il s'agit bien de produits primaires de la réaction et un produit de cyclisation protochimique de l'énone dont la structure 14 est basée sur les données spectroscopiques. C'est ainsi que pour le produit de photolyse de l'énone 4a l'UV ($\lambda_{\max}$ 414 nm, ϵ



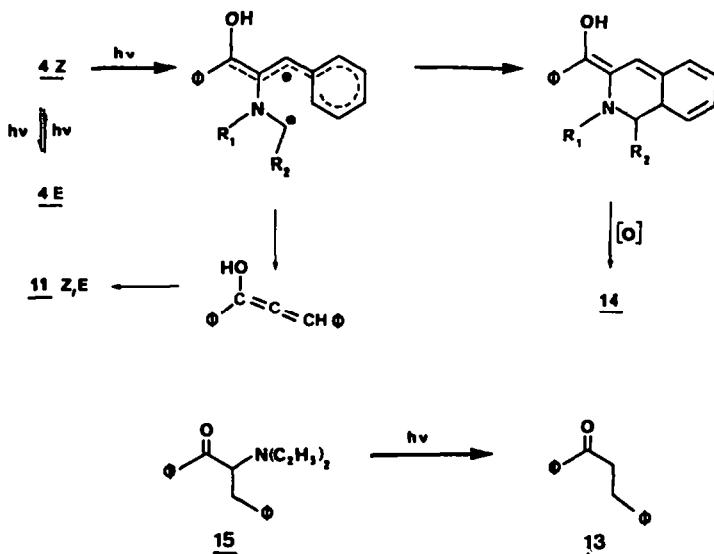
Schema 3.

4330) et l'IR ($\nu_{C=O}$ 1650 cm⁻¹) indiquent la présence du chromophore énone conjuguée.

La RMN montre qu'un H aromatique et un hydrogène de la chaîne dialkylamine du produit de départ ont disparu et que l'hydrogène vinylique est maintenu. Le spectre de masse confirme la présence d'un groupe benzoyle dans la molécule.

Des caractéristiques spectrales analogues sont obtenues pour 14b et 14c formés au cours des photolyses de 4e et 4c respectivement. Les produits 14 résultent donc d'une cyclisation oxydante. Le même mélange réactionnel est obtenu lorsque le milieu a été soigneusement déoxygené et il ne semble pas que l'oxydation soit obtenue uniquement au cours de l'isolement des produits.²¹ Cependant, nous n'avons pas cherché à étudier plus avant le processus d'oxydation et la réaction de cyclisation observée implique une délocalisation du biradical dans le groupe phényle puis la formation d'une liaison entre le radical alkylamino et ce noyau phényle (Schéma 4).

*La formation de chalcone n'a pu être détectée au cours de la photolyse de 3 alors que les conditions d'analyse utilisées auraient permis d'en détecter une teneur supérieure à 0.5%.



Schema 4.

Devant cette réaction nouvelle, il était intéressant d'étudier le comportement photochimique de la molécule modèle de diéthylamino-2 benzyl-2 acétophénone **15**. Lorsque **15** est irradié pendant 2 h dans l'éther ou le pentane dans les conditions précédentes, on isole le produit **13** résultant d'une coupure de type N II avec un rendement de 90%. Aucune réaction compétitive n'est détectée dans ces conditions et les résultats ressemblent beaucoup à ceux de la photolyse des α -aminoacétophénones.²²

DISCUSSION

Nos résultats mettent en évidence des processus photochimiques communs aux énonés 1-4: désactivation ou isomérisation par rotation autour de la double liaison éthylénique, et arrachement intramoléculaire d'hydrogène en γ par le carbonyle excité.

Nous ne discuterons pas ici la réaction de photoisomérisation de la double liaison éthylénique, très favorable à partir de l'état triplet des énonés qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux.²³ Nous examinerons plus en détails les réactions d'arrachement d'hydrogène. Celles-ci sont profondément différentes pour les dérivés de l'oxyde de mésityle et ceux de la chalcone: les dérivés de l'oxyde de mésityle ne donnent que des diénols, capables de se déconjuguer, alors que les chalcones **3** et **4** conduisent avec des rendements importants à des produits de cyclisation ou même d'élimination.

La réactivité photochimique d'analogues de l'oxyde de mésityle a fait l'objet d'études très récentes dont les conclusions rejoignent en partie les nôtres.¹³ L'arrachement de l'hydrogène γ allylique, initié dans l'état excité singulet,^{14c} conduit directement ou par l'intermédiaire d'un biradical, à un diénol; celui-ci a été détecté à basse température par spectroscopie dans le cas de l'oxyde de mésityle et de l'oxyde de pulégone. L'incorporation de deutérium dans les dérivés **1** et **2** lors des irradiations en présence de solvant deutérié montre qu'après échange du proton énolique, le diénol peut évoluer vers la cétone déconjugée (en fixant un proton ou en deutérium en α du carbonyle) ou vers l'énone de départ (en fixant un proton ou un deutérium en γ , dans un processus qui pourrait être purement thermique). La différence de comportement des diénols intermédiaires issus de **1** et **2** ne peut être attribuée à l'instabilité de l'énone déconjugée pour $XCH_2R = OCH_3$, puisque ce composé doit subir un traitement basique de plusieurs heures pour être reconjugué. Une explication de la divergence des résultats observés peut être proposée en considérant que, dans le diénol intermédiaire, le groupe méthoxy peu volumineux ne provoque pas de déformation importante du système et permet ainsi le transfert thermique concerté 1,5 d'hydrogène qui redonne l'énone **1** de départ; le groupe pipéridine beaucoup plus volumineux pourrait par contre induire une déformation importante du système diénique et ralentir suffisamment le transfert 1,5 pour rendre une protonation en α du carbonyle compétitive.

Régiosélectivité de l'arrachement d'hydrogène et conformations réactives dans l'état excité

Un autre aspect intéressant de la réactivité de **1** et **2** concerne la régiosélectivité de l'arrachement d'hydrogène. En effet, il a été montré au cours de l'étude de phénylcétones que la vitesse d'arrachement d' H_γ par le carbonyle excité dans son état triplet est considérablement accrue lorsque le carbone γ est substitué par un hétéroatome tel que O ou N. La raison de la régiosélectivité observée ne provient donc pas seulement de la nature allylique³³ de l'hydrogène arraché, mais trouve sans doute son origine à la fois dans un facteur entropique et conformationnel favorable à l'arrachement observé et dans la stabilisation considérable du biradical intermédiaire. Lewis *et al.*²⁴ en étudiant l'arrachement d' H_γ par des groupes benzoyles excités ont montré que le gel d'un degré de rotation dans les liaisons impliquées dans l'état de transition équivaut à une accélération par un facteur de l'ordre de 5 à 8.



Si l'on compare les états de transition favorables à l'arrachement de l' H_γ allylique et de l' H_γ géminé à l'hétéroatome, on note qu'un degré de rotation en moins est à considérer dans le premier cas. D'autre part, dans le processus adiabatique impliqué²⁵ le biradical obtenu est de nature singulet puisque le processus est issu d'un état singulet.^{14,16a} On doit s'attendre à une stabilisation considérable de ce biradical sous forme de diénol (si toutefois le biradical est un intermédiaire de la formation du diénol).

L'arrachement de l' H_γ allylique (photoénolisation) est donc un processus plus favorable que l'arrachement d'un H_γ géminé à l'hétéroatome.³³

Nous pouvons tenter de relier les résultats de l'analyse conformationnelle et ceux des photolyses. Dans la mesure où les énergies d'activation des versions (*S-cis*)* $\rightarrow$ (*S-trans*)* et (*S-trans*)* $\rightarrow$ (*S-cis*)* seraient plus élevées que celles des processus d'arrachement d' H_γ , on peut s'attendre à ce que la réactivité photochimique soit contrôlée au moins en partie, par l'équilibre conformationnel dans l'état fondamental. Dans cette hypothèse, la photoénolisation requiert une conformation (*S-cis*) de l'énone, alors que l'arrachement d'un H en α de l'hétéroatome est possible pour un conformère *S-trans*.

La réactivité observée pour **1** ne contredit pas cette hypothèse; puisque le conformère *S-cis* est le seul détecté dans l'état fondamental. L'absence d'arrachement sur le groupe méthoxy pourrait résulter, du moins partiellement, de l'absence de conformère 1' (*S-trans*) favorable à ce processus.

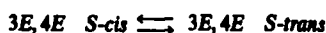
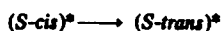
La réactivité de **2** semble contredire notre hypothèse, puisqu'on n'observe que la réactivité du conformère (*S-cis*)* alors que le conformère (*S-trans*) est majoritaire dans l'état fondamental. Il est toutefois difficile d'évaluer l'efficacité de la version conformationnelle dans l'état excité, puisque l'on n'observe pas de réactivité spécifique du conformère (*S-trans*)*.

Les dérivés des chalcones **3** et **4** présentent une différence de réactivité considérable selon la

¹ La morpholino-2 triméthyl-3, 5,5 cyclohexène-2 one-1, assez proche structurellement de 2-(*S-trans*) est inerte dans les mêmes conditions d'irradiation.^{6a} Il est donc probable que 2* (*S-trans*) se désactive par d'autres voies que la formation de produits cyclisés: croisement intersystème, transfert réversible de l'hydrogène en α de l'hétéroatome vers l'oxygène du carbonyle,¹⁸ complexe de transfert de charge intramoléculaire,²² etc.

stéréochimie *Z* ou *E* de la liaison éthylénique. Ceci est particulièrement net pour les méthoxychalcones 3*E* et 3*Z*. En ce qui concerne les énone 4*E* et 4*Z*, des difficultés analytiques ne nous ont pas permis de vérifier si les produits cyclisés étaient issus de l'isomère *E* ou de l'isomère *Z*, mais la structure des produits cyclisés 14 suggère qu'on retrouve ici une situation comparable à celle des méthoxychalcones 3: seuls les isomères *Z* donnent les produits cyclisés.³⁴

Ainsi que nous l'avons montré au niveau de l'étude conformationnelle pour les isomères 3*E* et 4*E* le conformère *S-cis* le plus favorable d'un point de vue stérique est sans doute très nettement majoritaire dans l'état fondamental. L'absorption d'un photon au niveau de 3*E* et 4*E* permet d'accéder à la conformation *S-cis* excitée correspondante. Les contraintes stériques



rencontrées au niveau de la conformation *S-trans* de l'état fondamental se retrouveraient au niveau de la conformation excitée correspondante, si bien que la conformation (*S-trans*)^{*} favorable à l'arrachement d'H, ne pourrait être peuplée efficacement.

Par ailleurs, l'efficacité de l'isomérisation géométrique 3*E* → 3*Z* est nettement plus faible que celle de l'isomérisation *Z* → *E* ce qui n'est pas conforme à ce que laisserait prévoir un contrôle purement stérique de l'isomérisation. L'examen de modèles pour les composés 3*E* et 4*E* montre que le groupe benzoyle et le groupe phényle sont assez proches dans les conformations les moins contraintes. Il pourrait y avoir formation d'un complexe intramoléculaire susceptible de se désactiver avec retour à l'état fondamental de préférence aux autres processus.⁶

Contrairement aux composés de stéréochimie *E*, les composés 3*Z* et 4*Z* conduisent à des produits de cyclisation ce qui implique qu'une conformation *S-trans* dans l'état excité, nécessaire à l'arrachement³⁴ intramoléculaire d'hydrogène, peut être peuplée. Si dans l'état fondamental nous ne pouvons exclure un équilibre entre des conformations *S-cis* et *S-trans* déformées, nous avons remarqué néanmoins que les conformations *S-trans* sont moins contraintes sur le plan stérique et nous pensons qu'il en est de même au niveau de l'état excité. L'absence de processus caractéristique de la conformation *S-cis* excitée ne nous permet pas de conclure sur sa présence ou son absence pour les molécules étudiées.

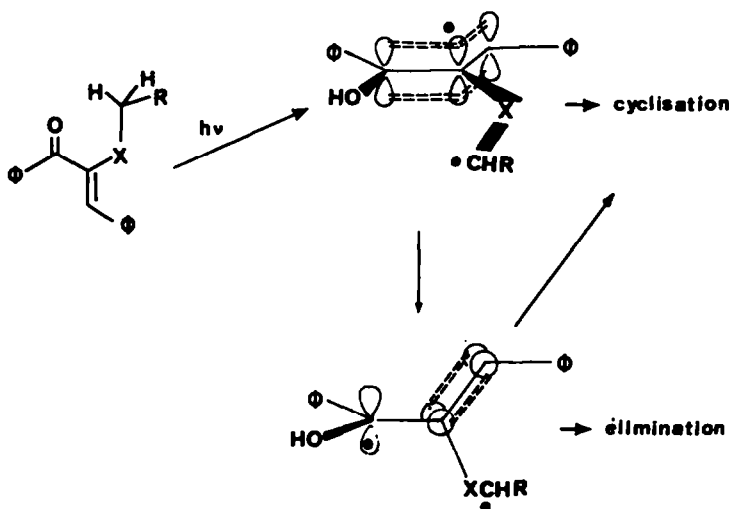
Réactivité du biradical dans les dérivés de la chalcone

Lorsqu'il est formé le biradical peut évoluer suivant quatre voies distinctes: (a) Retour à l'état fondamental par transfert inverse d'hydrogène que nous ne discuterons pas en raison du manque des données physicochimiques nous permettant d'évaluer son importance; (b) élimination de type N II; (c) formation de cycles à 4 atomes; et (d) cyclisation sur le groupe phényle.

L'élimination, de type Norrish II, importante à partir des dialkylaminochalcones n'est détectée ni à partir des méthoxychalcones ni à partir des autres énone conduisant à des produits cyclisés.^{1,2,5,6,28} La formation de chalcones au cours de la réaction devrait passer selon ce processus par l'intermédiaire d'un allénol intermédiaire que nous n'avons pu piéger. Il est intéressant de remarquer que dans le biradical initialement formé la liaison C-X qui soit se rompre est orthogonale au système Π , dans la mesure où le squelette carboné serait plan et cette rupture est par conséquent particulièrement défavorisée. Cependant, comme nous l'avons remarqué antérieurement, les dialkylaminochalcones *Z* irradiées existent dans une conformation déformée, qui devrait permettre un certain recouvrement entre le liaison C-X et l'orbitale p du radical cétyle. L'absence d'élimination de type Norrish II pour les alcoxychalcones pourrait être expliquée par l'absence de contraintes stériques importantes et donc de déformations suffisantes au niveau du biradical correspondant.⁶

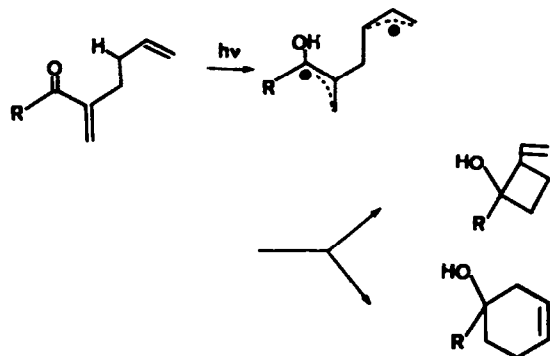
⁶Pour une discussion sur les interactions entre le groupe benzoyle excité et un noyau phényle, cf. (26).

²⁸Il est connu que les cétooxétannes sont des composés photosensibles qui peuvent se décomposer avec coupure du cycle oxétannique.²⁷ Cependant, les cétoazetidines ne sont pas des intermédiaires dans la formation des chalcones, puisque les études réalisées en fonction du temps ont montré que les chalcones étaient des produits primaires de la réaction.



Suivant la nature de X (O, N) deux types de cyclisation sont observés, formation d'un alkylidèneoxétanol 7 lorsque X=O et d'un système isouquinoléinique avec participation du noyau phényle voisin lorsque X=N.

Bien que la formation de 7 ne soit pas inattendue si l'on considère les résultats déjà décrits^{1,5} il nous faut noter que des systèmes flavonoïdes très voisins conduisent à des produits cyclisés avec participation du noyau phényle.²⁸ La différence de réactivité du biradical suivant la nature de X et suivant la nature des molécules irradiées lorsque X=O pourrait être due à des différences de contraintes stériques au niveau des divers états de transition qu'il nous est difficile d'analyser plus complètement en raison d'un nombre de données insuffisantes. Cependant, l'examen de modèles moléculaires nous montre que la grande proximité du noyau phényle et du site radicalaire sur la chaîne au niveau du biradical, peut favoriser la formation de cycles à 6 atomes et expliquer la grande régiosélectivité de cette cyclisation. Cette régiosélectivité est d'autant plus remarquable qu'elle implique une diminution de l'énergie de résonance du système au niveau des intermédiaires cyclisés et qu'en absence de contraintes stériques la formation de cycles à 4 chaînons peut être prépondérante. En effet, le groupe d'Agosta a pu montrer que lorsque le biradical est délocalisé du côté de la chaîne alkyle la proportion du système cyclohexanique est faible^{29,30} sinon nulle lorsque l'hydrogène γ initialement arraché est benzylique.¹



chalcones. Puisque la rotation de la double liaison est un processus efficace de désactivation de l'état triplet de ces molécules, nous avons cherché à déterminer si l'isomérisation et l'arrachement d'H provenaient d'états excités différents au moyen de sensibilisateurs de l'état triplet. C'est ainsi que nous avons pu montrer que la p méthoxyacétophénone ($E_T = 301$ kJ) est capable de sensibiliser l'isomérisation $Z \rightleftharpoons E$ de la méthoxychalcone, alors que le produit de cyclisation ne peut être détecté dans ces conditions.

Enfin, si nous ne pouvons exclure complètement que les réactions d'arrachement d'H proviennent d'un état excité triplet de niveau supérieur, les essais de sensibilisation semblent davantage conformes à une réactivité de l'état singulet.¹

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

Les spectres de masse ont été effectués soit à l'UER Pharmacie de Reims, soit à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 137 pour presque tous les composés; ceux des énones des tableaux I et II (sauf 1 et la méthoxycyclohexénone), sur un spectromètre Pye-Unicam SP 2000. Les spectres UV ont été effectués sur un spectrophotomètre Beckman ACTA III. Les solutions irradiées ont été désoxygénées par un barbotage d'azote purifié par passage sur du BTS-Katalysor (Fluka). Les conditions d'irradiation utilisées sont les suivantes:

[1] Lampes Philips TUV 15 ($\lambda = 254$ nm)

[2] Lampe Philips HQ 400, filtre pyrex ($\lambda > 300$ nm)

[3] Comme [2], mais avec un filtre formé d'une solution de chromate de potassium (0.2 g/l), de carbonate de potassium (50 g/l) et d'eau distillée, permettant de sélectionner la raie à 313 nm.

[4] Lampe Philips HPW 125 ($\lambda = 365$ nm).

Irradiation du méthoxy oxyde de mésityle 1

L'énone 1, préparée selon¹² et irradiée (conditions [1], [2] ou [4]) dans divers solvants (éther, pentane, méthanol) est apparemment inerte. Mais lorsque 1 (100 mg) est irradiée pendant 7 h (conditions [2]) dans un mélange d'éther anhydre et de D_2O (~6%), puis récupéré par évaporation du solvant, et enfin analysé par RMN (CCl_4), on observe une incorporation de deutérium.

Aires relatives de :	$CH_3-C=O$ (2,17 ppm)	CH_3O (3,5 ppm)	Méthyles vinyliques 1,97 ppm 1,81 ppm	
Témoin (non irradié)	1,00 ($\pm 0,02$)	0,99	1,01	1,00
Echantillon irradié	1,00	0,88	0,85	0,85
Taux d'incorporation	-	-	15 %	15 %

Bien que cela soit, *a priori*, possible,²⁹ aucune cyclisation du biradical sur le groupe benzoyle n'a été détectée.

Un dernier point intéressant concerne la nature de l'état excité réactif dans les réactions d'arrachement intramoléculaire d'hydrogène au sein des dérivés des

α -Pipéridino oxyde de mésityle 2

Le composé 2¹⁵ (1g) en solution (10^{-2} M) dans l'éther ou le pentane, est irradié durant 5 h (conditions [2]), jusqu'à un taux de conversion de 50%, le contrôle étant effectué en CPV (SE 30, 10%). Le produit 5 formé est séparé sur colonne de gel de silice (éluant: éther:15-pentane:85), avec un rendement de 50%. S: RMN (CCl_4): 5.2 (2H, d recouplé, $J = 6$ Hz); 3.2 (1H, s); 2.3 (4H, m); 2.1 ppm (3H, s). IR (CCl_4): 1710 cm^{-1} , identifié à un échantillon préparé selon Moureu¹⁵ par comparaison des spectres IR et RMN.

Irradiation dans le méthanol. L'irradiation prolongée (120 h,

¹Il a pu être montré antérieurement que les phénylcétones pouvaient parfois réagir par l'intermédiaire de leur état singulet.²⁹

conditions [2]) de 2 (1 g) en solution (6×10^{-2} M) dans l'éther-méthanol (30:70) conduit à un mélange de produits contenant 2 (20%), 5 (10%) et 6 (10%), qui sont séparés par chromatographie préparative sur couche mince. En suivant l'évolution du mélange irradié en CPV, on peut vérifier que les proportions relatives de 5 et 6 varient pas en fonction du taux de conversion. 6: IR (CCl₄): 1710, 3300–3600 cm⁻¹; RMN (CCl₄): 1.18 (s, 6H); 2.07 (s, 3H); 3.0 (s, 1H); 3.15 ppm (s, 2H).

Incorporation de deutérium. On irradie simultanément pendant 18 h (conditions [3]) des solutions de l'énone 2 (100 mg, 3×10^{-2} M) et de cyclododécane (étalon interne 4×10^{-3} M) dans des mélanges éther-MeOD (0.6 M). Après élimination du solvant le mélange d'irradiation est repris dans CS₂ ou CCl₄ pour l'analyse en RMN. On observe environ 10% d'incorporation dans les méthyles isopropéniques de 2, et 30% sur le carbone méthynique de 5.

α-Méthoxy chalcone 3Z

3Z (1 g), préparé selon,¹⁷ est mis en solution (10^{-2} M) dans du dioxanne fraîchement distillé et exempt de peroxydes, puis irradié pendant 75 h (conditions [4]). L'évolution de la réaction est suivie en CPV (SE 30 10%, 200°). Après évaporation du solvant, le brut d'irradiation est chromatographié sur gel de silice (35 g). Le mélange essence G-éther (85:15) élue successivement 3E, 3Z et 7. 3E (5%): huileux UV (éther): $\lambda_m = 250$, $\epsilon = 20300$; $\lambda_m = 311$ nm, $\epsilon = 2700$. IR (CCl₄): 1690, 1645 cm⁻¹; RMN (CCl₄): 6.0 1H vinyl, s; 3.7 ppm (3H, s, CCH₃). 3Z (traces): F = 33° [lit.¹⁷, F = 34–35°]. E_{0.5} = 155° UV (éther): $\lambda_m = 209$ nm; 230 nm, $\epsilon = 11000$; 250 nm, $\epsilon = 13700$; 310 nm, $\epsilon = 16400$. IR (CCl₄): 1665, 1625 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 6.31 (1H vinyl, s); 3.75 ppm (3H, s, OCH₃). 7 (55%) recristallisé dans l'heptane: F = 83°. UV (C₆H₁₂): $\lambda_m = 265$ nm, $\epsilon = 26100$. IR (CCl₄): 3400, 1700, 1605, 1175 cm⁻¹. RMN (CDCl₃): 5.32 (1H vinyl, s); signal AB: $\delta_A = 4.82$; $\delta_B = 4.94$ ppm, $J_{AB} = 6.5$ Hz. Masse: M⁺ = 238, m/e 208, m/e 161.

Un produit huileux non identifié qui est séparé par chromatographie préparative sur couche mince: IR (CCl₄): 3500, 1740, 1700, 1605. RMN (CCl₄): massifs aromatiques centrés à 7.3 et 7.8 ppm (20H); 5.2 (2H, s); 3.75 (2H, s); 1.21 (2H, m). Masse: m/e 283, perte de 29 et 32.

Cinétique de la transformation. Rendements quantiques. 3E et 3Z en solution (2×10^{-2} M) dans le dioxanne (9 ml), contenant de l'octadécane (étalon interne, 3×10^{-3} M) sont irradiées (conditions [3]) sur un manège tournant en même temps qu'une solution d'actinomètre [valérophénone¹¹]. 3E, 3Z et 7 sont dosés en CPV (SE 30 6%, 2 m; température programmée à 1.5°/min de 160° à 230°).

Hydrogénation de l'alkylidène oxétanol 7

7 (110 mg) en solution dans l'éther (10 ml) est traité par du charbon palladié à 5% (120 mg) et de l'hydrogène à pression atmosphérique pendant 10 h. Par chromatographie sur couche mince, on isole: 10 17 mg (15%) (huileux): IR (CCl₄): 3550, 3350, 980 cm⁻¹; RMN (CDCl₃): 7.3 (10H); 5.1 (1H, t, J = 7 Hz); 4.8 (2H, signal AB, $\delta_A = 4.96$, $\delta_B = 4.77$, $J_{AB} = 7$ Hz); 3.25 (2H, d, J = 7 Hz), 1 hydroxyle échangeable à 2.4 ppm. 8: 66 mg (55%) F = 66° IR (CCl₄): 3550, 3350, 975 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 7.8 à 6.8 (10H, massif); 5.0 (1H, t, J = 7 Hz); 4.63 (2H, signal AB, $\delta_A = 4.74$; $\delta_B = 4.52$, $J_{AB} = 7$ Hz) 2.4 (2H, dd); 3.7 ppm (un hydroxyle échangeable). 12: 21 mg (19%) huileux. IR (CCl₄): 3350 cm⁻¹; RMN (CCl₄): 7.2 (10H, m); 3.55 (2H, s); 3.35 (2 hydroxyles échangeables).

Hydrogénation de la méthoxychalcone 3Z

3Z (1 g) est hydrogéné à pression ordinaire dans l'acétate d'éthyle (60 ml) en présence de charbon palladié à 5% (120 mg). Après deux heures d'agitation, un équivalent d'hydrogène (96 ml) a été absorbé. On filtre alors le mélange réactionnel sur alumine pour éliminer le charbon palladié, puis on chromatographie le brut sur gel de silice. 9: (50%), huile légèrement jaune: IR (CCl₄): 1698, 1600, 1450, 1315 et 900 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 8.1 à 7.2 (5H, m, C₆H₅ C=O); 7.15 (5H, s); 4.45 (1H, t, J = 7.5 Hz); 3.22 (3H, s); 3.05 ppm (2H, d, J = 7.5 Hz).

Irradiation de 9

Une solution de 9 (1 g) dans du dioxanne (400 cm³) fraîchement distillé et débarrassé des peroxydes est désaérée par un barbotage d'azote de 30 min, puis irradiée sous azote (conditions [4]). L'irradiation contrôlée par CPV est stoppée lorsque le produit de départ a pratiquement disparu. Les produits d'irradiation sont séparés par chromatographie sur couche mince de gel de silice à l'aide d'un mélange d'acétate d'éthyle-cyclohexane (25–27). On isole: la diphenyl-1,3 propanone-1 (20%) identifiée par comparaison à un échantillon authentique, et l'oxétanol 10 (80%).

α-Pipéridino chalcone 4a

4a-E^{20a} (3 g) [IR (CCl₄): 1680 cm⁻¹; RMN (CCl₄): 10H aromatiques, m; 5.7 (1H vinyl, s); 3.0 (4H, m). Masse: M⁺ = 291 (100%), m/e 186 (90%)] est irradié en solution (10^{-2} M) dans l'éther durant 4 h, jusqu'à un taux de conversion de 70% (conditions [2]). Sur colonne de gel de silice, le produit de cyclisation 14a est élué par un mélange d'éther-pentane (6:94). 14a (50%). UV (éther): $\lambda_{max} = 414$ nm, $\epsilon = 4330$; 315 nm, $\epsilon = 5100$. IR (CCl₄): 1650 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 9H aromatiques (m); 5.47 (1H, s); 4.45 ppm (1H, dd, J = 10 et J = 3 Hz). Masse: M⁺ = 289 (50%), m/e 232 (23%), 205 (20%), 204 (26%), 184 (100%), 128 (17%), 105 (52%), 77 (48%).

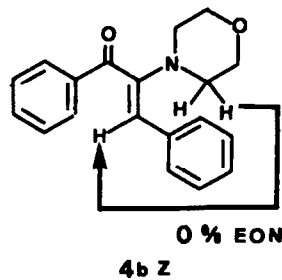
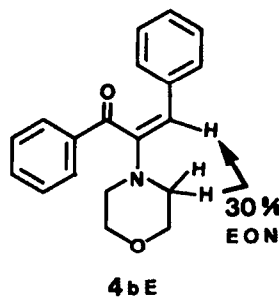
La chalcone 11 (environ 10%) a été détectée par analyse en CPV (SE 30, 5%) du brut d'irradiation.

α-Morpholino chalcone 4b

4b-E et 4b-Z sont préparés suivant ref. 20a. 4b-E: UV (éther): $\lambda_m = 205$ nm; $\lambda_m = 252$ nm, $\epsilon = 17600$; $\lambda_m = 276$ nm, $\epsilon = 16600$; $\lambda_m = 365$ nm ($\epsilon = 1560$). IR (CCl₄): 1680, 1605 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 5.75 (1H, s); 3.6 (4H, m); 2.9 ppm (4H, m). Masse: M⁺ = 293 (100%), m/e 188 (80%).

4b-Z: UV (éther): $\lambda_m = 205$ nm; 250 nm ($\epsilon = 16500$), 300 nm ($\epsilon = 8800$); 391 nm ($\epsilon = 3500$). IR (CCl₄): 1660, 1600 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 6.06 (1H vinyl, s); 3.6 (4H, m); 2.9 ppm (4H, m).

Effet OVERHAUSER nucléaire sur 4b-E et 4b-Z. Les spectres ont été enregistrés pour des solutions (2×10^{-2} M) dans l'acétone deutériée, dégazées par quatre cycles de congélation suivie de pompage sous vide (10^{-3} mm Hg). On irradie les protons en α de l'azote (CH₂-N) et on observe le proton vinylique.



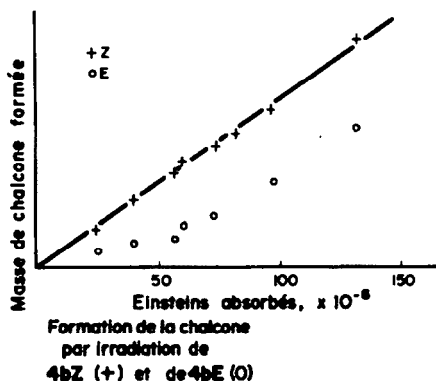
Irradiations. 4b-E (1 g) en solution (10^{-2} M) dans l'éther est irradié jusqu'à un taux de conversion de 70% (conditions [2]) (l'évolution de la réaction est suivie en chromatographie sur couche mince de silice). Une chromatographie sur gel de silice du brut d'irradiation permet d'éluer successivement la chalcone 11 (30%) (mélange des isomères Z et E). 4b-Z (10%), puis le produit

de cyclisation 14b (40%), qui est repurifié par chromatographie préparative sur couche mince silice. 14b: UV (éther): 335 nm ($\epsilon = 4400$); 410 nm ($\epsilon = 5600$). IR (CCl₄): 1650 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 5.5 (1H, s); 4.65 ppm (1H, dd, $J = 10$ et $J = 4$ Hz). Masse: $M^+ = 291$ (32%), m/e 232 (63%), 205 (69%), 204 (46%), 186 (100%), 128 (23%), 105 (95%), 77 (68%).

Essai de piégeage de l'allénol intermédiaire

Une solution de 4b-E (100 mg, 2×10^{-2} M) dans un mélange éther anhydre-MeOD (80:20) est irradiée pendant 4 h (conditions [4]). La chalcone 11 (20%), isolée par chromatographie préparative sur couche mince de silice, possède un spectre de masse identique à celui d'un échantillon commercial non deutérié (Aldrich).

Cinétique d'apparition de la chalcone 11. 4b-Z et 4b-E en solution (1×10^{-2} M) dans l'éther (9 ml) sont irradiés simultanément (conditions [3]). La cinétique d'apparition de 11 a été réalisée pour des taux de conversion inférieurs à 10%, en suivant en CPV l'évolution de l'aire du pic de la *cis* chalcone (colonne SE 30, 6%, 2 m, température de l'injecteur et du four: 180°, avec l'hexadécane comme étalon interne).



α -diéthylamino chalcone 4c

4c-E est préparé selon.^{20a} UV (éther): 292 nm ($\epsilon = 13250$), 420 nm ($\epsilon = 1325$). IR (CCl₄): 1665 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 10H aromatiques (m); 5.5 (1H, s); 3.1 (4H, q, $J = 7$ Hz); 1.1 ppm (1H, t, $J = 7$ Hz). Masse: $M^+ = 279$ (40%), m/e 174 (M-105, 60%), 105 (100%), 77 (50%).

Irradiation. 4c-E (2.5 g) est irradié (conditions [2]) en solution (10^{-2} M) dans le pentane durant 3 h jusqu'à un taux de conversion de 60%. Par chromatographie sur gel de silice, on sépare le produit de cyclisation 14c élué avec un mélange éther-pentane. 14c (55%). UV (éther): 305 nm (ép.) ($\epsilon = 5300$); 410 nm ($\epsilon = 4730$). IR (CCl₄): 1648 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 9H aromatiques (m); 5.96 (1H, s); 4.45 (1H, q, $J = 7$ Hz); 3.2 (2H, m); 1.3 (3H, d, $J = 7$ Hz); 1.1 ppm (3H, t, $J = 7$ Hz). Masse: $M^+ = 277$ (10%); m/e 262 (100%), 232 (7%), 208 (16%), 207 (20%), 205 (2%), 204 (3%), 172, 128 (50%), 105 (21%), 77 (24%).

Le rendement en chalcone (environ 10%) a été établi par chromatographie en phase vapeur (SE 30, 5%).

Diéthylamino-2 benzyl-2 acétophénone 15

Préparation par hydrogénation à pression ordinaire de la diéthylamino chalcone 4c-E (300 mg) dans l'acétate d'éthyle (20 ml) en présence de charbon palladié à 5% et purification par chromatographie sur gel de silice. 15 (80%): IR (CCl₄): 1672 cm⁻¹. RMN (CCl₄): 4.4 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J = 4$ Hz); 3.0 (2H, m); 2.7 (4H, q, $J = 7$ Hz); 10.5 ppm (6H, t, $J = 7$ Hz).

Irradiation. 15 (200 mg) en solution (10^{-2} M) dans l'éther ou le pentane est irradié (conditions [2]) pendant 2 h, jusqu'à un taux de conversion de 90%. Après évaporation du solvant 13 cristallise (Rendement 90%). Il est identifié au produit d'hydrogénation de la chalcone 11.

Irradiation sensibilisée de la méthoxychalcone 3Z

Deux solutions de 3Z (0.5×10^{-2} M dans l'éther; ϵ_{254} 13.700) sont irradiées (conditions No. 1) simultanément, l'une en absence, l'autre en présence de p-méthoxyacétophénone ($c = 0.13$ M; $\epsilon_{254} = 15.000$). L'évolution de ces photolyses est suivie en CPV (mêmes conditions que pour la cinétique de la transformation; la concentration de l'étalon interne C₁₈H₃₈ est ici 0.3×10^{-3} M). L'apparition de 3E est rapide dans les deux tubes. Par contre, lorsque l'oxétanone 7 est formé avec un rendement de 12% dans l'irradiation directe, il n'est pas détecté dans l'irradiation sensibilisée.

Remerciements.—Ce travail a bénéficié d'une aide de la DGRST (No. 74-7-0778) et du CNRS, à qui nous exprimons nos remerciements. Nous remercions également le Dr. F. Henin pour la détermination d'un effet du solvant sur la transformation de 3 en 7 et la transformation de 12 en 13.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a} A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron Letters* 959 (1975); ^b A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron* 34, 1509 (1978).
- ^{2a} W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6292 (1971); ^b R. A. Cormier, W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J.C.S. Chem. Comm.* 729 (1972); ^c R. A. Cormier, W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4873 (1973); ^d R. A. Cormier et W. C. Agosta, *Ibid.* 96, 618 et 1867 (1974); ^e J. J. Hemperly, S. Wolff et W. C. Agosta, *J. Org. Chem.* 40, 3315 (1975).
- ^{3a} W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer et P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* 33, 197 (1973); références citées; ^b P. Courtot, R. Rumin et J. Y. Salaün, *Ibid.* 49, 317 (1977).
- ^{4a} F. D. Lewis, R. W. Johnson et D. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6090 (1974); ^b P. J. Wagner et C. P. Chen, *Ibid.* 98, 239 (1976); ^c P. J. Wagner, *Pure Appl. Chem.* 49, 259 (1977).
- ^{5a} cf. réf. 3; ^b A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2767 (1972); ^c A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 351 (1977).
- ^{6a} J. C. Arnould et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2459, 2463 (1975); ^b J. C. Arnould, Thèse d'Etat, Reims (1975).
- ⁷ J. A. Barltrop et J. D. Coyle, *Excited States in Organic Chemistry*, p. 200. Wiley, Londres (1975).
- ⁸ L. Salem, W. G. Dauben et N. J. Turro, *J. Chim. Phys.* 70, 694 (1973).
- ^{9a} A. Bienvenue, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7345 (1973); ^b M. Avram et G. H. Mateescu, *La spectroscopie I.R. et ses applications en Chimie Organique*, p. 451. Dunod, Paris (1970); ^c R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.* 93, 210 (1960).
- ^{10a} K. Noack et R. N. Jones, *Canad. J. Chem.* 39, 2225 (1961); ^b R. L. Erskine et E. S. Waig, *J. Chem. Soc.* 3425 (1960); ^c J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 704 (1965).
- ¹¹ Spectres UV des chalcones. ^a O. Wheeler, P. H. Gore, M. Santiago et R. Baez, *Can. J. Chem.* 42, 2580 (1964); ^b N. H. Cromwell et R. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 316 (1943); ^c W. B. Black et R. E. Lutz, *Ibid.* 77, 5134 (1955); ^d W. F. Winecoff et D. W. Boykin, *J. Org. Chem.* 37, 674 (1972); ^e R. Filler, V. D. Beaucaire et H. H. Hang, *Ibid.* 40, 935 (1975); ^f G. Newcome, J. M. Robinson, *Ibid.* 41, 2536 (1976); ^g P. J. Duke et D. W. Boykin, *Ibid.* 37, 1436 (1972); ^h J. Leika et P. Zaradnik, *Acta F.R.N. Comen. Chimia* 18, 43 (1973).
- ¹² A. Enger et J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1681 (1975).
- ^{13a} P. J. Wagner et G. S. Hammond, *Adv. Photochem.* 5, 120 (1968); ^b Nous n'avons pu détecter d'oxétènes lors de nos irradiations pour $\lambda > 300$ nm. Pour la formation d'oxétènes par irradiation d'étones à 254 nm. Cf. L. E. Friedrich et G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4603 (1971); *Ibid.* 94, 1193 (1972).
- ^{14a} M. J. Jorgenson et N. C. Yang, *Ibid.* 85, 1698 (1963); ^b N. C. Yang et M. J. Jorgenson, *Tetrahedron Letters* 1203 (1964); ^c A. Defandre, A. Lheureux, A. Rioual et J. Lemaire, *Can. J. Chem.* 54, 2127 (1976).
- ¹⁵ H. Moureu et P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 586 (1953).

- ^{16a} M. Tada et K. Miura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 713 (1976);
^b Cf. R. Noyori, H. Inoue et M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 3673 (1976).
¹⁷ C. Dufrasse et R. Chaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 443 (1926).
¹⁸ P. J. Wagner, P. A. Kelso, A. E. Kemppainen, J. M. McGrath, H. N. Schott et R. G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7506 (1972).
^{19a} H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, p. 1. Benjamin, New York (1972); ^b S. Mitsui, K. Gohke, H. Saito, A. Nambu et Y. Senda, *Tetrahedron* **29**, 1523 (1973) et réf. citées.
^{20a} P. L. Southwick, A. K. Colter, R. J. Owellen et Y. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4299 (1962); ^b N. H. Cromwell, *Ibid.* **62**, 1672 (1940).
^{21a} H. J. Roth et W. Kuehn, *Arch. Pharm.* **787** (1971); ^b A. Couture, A. Lablache-Combier et T. Q. Minh, *Tetrahedron Letters* 2873 (1977); ^c Cf. réf. 28.
²² P. J. Wagner, A. E. Kemppainen et T. Jellinek, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7512 (1972).
²³ Cf. réf. 13a; ^b E. F. Ullman et N. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5892 (1970); ^c M. Debono et R. M. Molloy, *J. Org. Chem.* **35**, 483 (1970); ^d D. D. Keane, K. G. Marathe, W. I. O'Sullivan, E. Q. Philbin, R. M. Simons et T. C. Teague, *Ibid.*, **35**, 2285 (1970); ^e P. E. Eaton et K. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2087 (1964); ^f E. J. Corey, M. Tada, R. Le Mahieu et L. Libit, *Ibid.*, **87**, 2051 (1965); ^g R. Bonneau, P. Fournier de Violet et J. Jousot Dubien, *Nouveau Journal de Chimie* **1**, 31 (1977) et réf. citées; ^h E. Dunkelblum, H. Hart et M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5074, 5083 (1977).
²⁴ F. D. Lewis, R. W. Johnson et D. R. Kory, *Ibid.*, **96**, 6100 (1974).
²⁵ W. G. Dauben, L. Salem et N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **8**, 41 (1975).
²⁶ D. I. Schuster, *Pure Appl. Chem.* **41**, 601 (1975).
^{27a} J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron Letters* 4637 (1973);
^b S. Farid et K. Scholz, *J.C.S. Chem. Comm.* 572 (1969); ^c S. I. Reid, *Adv. in Heterocyclic Chem.* **11**, 12 (1970).
^{28a} A. C. Waiss et J. Corae, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2065 (1965);
^b A. C. Waiss, R. E. Lundin, A. Lee et J. Corae, *Ibid.* **89**, 6213 (1967); ^c T. Matsuura et H. Matsushima, *Tetrahedron* **24**, 6615 (1968); ^d S. Gupta et S. Mukerjee, *Indian J. Chem.* **11**, 1263 (1973).
²⁹ M. J. Perkins, N. B. Peynraoglu et B. V. Smith, *J.C.S. Chem. Comm.* 222 (1976).
³⁰ Cf. H. E. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1863 (1967).
³¹ P. J. Wagner, I. E. Kochevar et A. E. Kemppainen, *Ibid.* **94**, 7489 (1972).
^{32a} A. Perjessy, *Chem. Zvesti* **23**, 905 (1969); ^b voir Réf. 11b, d, g.
³³ La régiosélectivité peut être le reflet des différences d'énergie des liaisons C-H situées en α d'hétéroatomes ou en position allylique C=C-C-H: $DH^{\circ} = 87$ kcal/Mol S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2ème Edn. p. 309 Wiley, New York (1976); CH_3O-CH_2-H : $DH^{\circ} = 93.3$ kcal/mol F. R. Cruickshank et S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1289 (1969).
³⁴ Si l'on admet que le même intermédiaire biradicalaire conduit à la fois aux produits d'élimination (chalcones) et aux produits de cyclisation, la courbe de formation des chalcones, à partir de **4b** Z et de **4b** E en fonction du nombre de photons absorbés (cf Partie Expérimentale), montre que cette formation est plus rapide à partir de l'isomère Z. Le faible taux de chalcone obtenu à partir de **4b** E pour des durées courtes d'irradiation pourrait être le résultat d'une transformation de **4b** Z qui apparaît rapidement dans le milieu réactionnel.